



Generate Collection

L15: Entry 7 of 18

File: JPAB

Apr 17, 1991

PUB-NO: JP403091548A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03091548 A
TITLE: HEAT-RESISTANT MAGNETIC TAPE

PUBN-DATE: April 17, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FUNAKI, KEISUKE	
OKI, YUICHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
IDEIMITSU KOSAN CO LTD	

APPL-NO: JP01227560
APPL-DATE: September 4, 1989

INT-CL (IPC): C08L 25/04; C08F 12/08

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the heat resistance at high temp. by forming a magnetic layer on at least one side of a specific base film comprising a syndiotactic styrenic polymer.

CONSTITUTION: A compsn. comprising a styrenic polymer mainly having a syndiotactic structure and 0.001-1wt.% inorg. particles having a mean diameter of 0.01-3 μ m, if necessary together with a styrenic polymer mainly having a syndiotactic structure and contg. a residual aluminum of 3000ppm or lower, a residual titanium of 10ppm or lower, and a residual styrenic monomer of 700ppm or lower, is thermally melted, extruded, cooled to solidify, and oriented 2.5-fold or higher in the machine direction and 2.0-fold or higher in the transverse direction to produce a base film having elastic moduli both in the machine and transverse directions of 30000kg/cm² or higher, a ratio of the elastic modulus in the machine to the transverse direction of 0.8 or higher, the elastic modulus in the machine direction at 90°C of 10000kg/cm² or higher, a linear thermal expansion coefficient at 0-90°C of 5x10-5/°C or lower, a surface roughness of 0.001-0.03, and a thickness of 3-30 μ m. A magnetic layer, 0.01-10 μ m thick, is formed on at least one side of the base film.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-91548

⑬ Int. Cl.⁵
C 08 L 25/04
C 08 F 12/08

識別記号 L E J
M J T

庁内整理番号 7445-4J
7445-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)4月17日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全11頁)

⑮ 発明の名称 耐熱性磁気テープ

⑯ 特願 平1-227560
⑰ 出願 平1(1989)9月4日

⑱ 発明者 舟木圭介 千葉県市原市今津朝山216番地

⑲ 発明者 大木祐一 兵庫県姫路市飾磨区妻鹿1513-7

⑳ 出願人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

㉑ 代理人 弁理士 大谷保

明細書

1. 発明の名称

耐熱性磁気テープ

2. 特許請求の範囲

(1) 主としてシンジオタクチック構造を有するステレン系重合体又はその組成物の延伸フィルムあるいは該延伸フィルムを含む積層フィルムであって、室温での縦方向 (MD) 及び横方向 (TD) の弾性率がそれぞれ 30,000 kg/cm²以上、その比 (MD/TD) が 0.8 以上、90℃での縦方向 (MD) の弾性率が 10,000 kg/cm²以上、0 ~ 90℃の線膨張係数が 5 × 10⁻⁵/℃以下、表面粗さ Ra が 0.001 ~ 0.03 である基材フィルムの少なくとも片面に磁性層を設けて成る耐熱性磁気テープ。

(2) 延伸フィルムが無機微粒子を含有する主としてシンジオタクチック構造のステレン系重合体組成物からなる請求項1記載の耐熱性磁気テープ。

(3) 基材フィルムが、無機微粒子を含有する主としてシンジオタクチック構造のステレン系重合

体組成物からなる層と無機微粒子を含有しない主としてシンジオタクチック構造のステレン系重合体又はその組成物からなる層を有する積層体である請求項1又は2に記載の耐熱性磁気テープ。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は耐熱性磁気テープに関し、詳しくは高温下で使用した場合にもテープの伸びがなく、良好な再生状態を発現できる耐熱性のすぐれた磁気テープに関する。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕

従来、磁気テープの基材フィルムとしてポリエチレンテレフタレート (PET) の延伸フィルムが用いられている。しかしこの PET フィルムはガラス転移温度が 60 ~ 80℃で、これを超えると弾性率が急激に低下するとともに伸びやすくなる。そのため、この PET フィルムを基材フィルムとして使用した磁気テープは、自動車内等の高温下では、この基材フィルムの伸びによる再生不良が生じる。

ところで、本発明者らのグループが先般開発した主としてシンジオタクチック構造を有するステレン系重合体は、PETに比べ、耐熱性、耐水性や寸法安定性にすぐれ、しかもオリゴマーの少ない重合体であって、様々な用途が期待されている。

このステレン系重合体による延伸フィルムは、ガラス転移温度が90～100℃であって、PET延伸フィルムのそれより高い。しかし、一般的には、上記ステレン系重合体のフィルムは、磁気テープとして必要なすべり性、平滑性、機械的強度のすべてを満足するものではなく、そのいずれかにおいて、不充分なものである。

そこで、本発明者らはこの主としてシンジオタクチック構造を有するステレン系重合体を用いて、高温条件下でも信頼性の高い磁気テープを開発すべく研究を重ねた。

[課題を解決するための手段]

その結果、上記ステレン系重合体又はその組成物の延伸フィルムあるいは該延伸フィルムを含む積層フィルムであって、室温での縦方向(MD)

及び横方向(TD)の弾性率及びその比率、90℃での縦方向(MD)の弾性率、0～90℃の線膨張係数ならびに表面粗さRaが一定範囲にある基材フィルムに磁性層を有するものが、上記目的に適う磁気テープになることを見出した。本発明はかかる知見に基いて完成したものである。

すなわち本発明は、主としてシンジオタクチック構造を有するステレン系重合体又はその組成物の延伸フィルムあるいは該延伸フィルムを含む積層フィルムであって、室温での縦方向(MD)及び横方向(TD)の弾性率がそれぞれ30,000kg/cm²/未満以上、その比(MD/TD)が0.8以上、90℃での縦方向(MD)の弾性率が10,000kg/cm²以上、0～90℃の線膨張係数が5×10⁻⁵/℃以下、表面粗さRaが0.001～0.03である基材フィルムの少なくとも片面に磁性層を設けて成る耐熱性磁気テープを提供するものである。

本発明では磁気テープの基材フィルムとして、上述した延伸フィルムからなる单層フィルムあるいは該延伸フィルムを含む積層フィルムが用いら

れる。また、この基材フィルムは、室温(0℃～40℃程度)での縦方向(MD)及び横方向(TD)の弾性率がそれぞれ30,000kg/cm²以上、好ましくは33,000kg/cm²以上である。またその比、即ち縦方向(MD)の弾性率と横方向(TD)の弾性率の比(MD/TD)が0.8以上、好ましくは0.8～6である。さらに基材フィルムは、90℃での縦方向の弾性率が10,000kg/cm²以上、好ましくは15,000kg/cm²以上であり、0～90℃での線膨張係数が5×10⁻⁵/℃以下、好ましくは4×10⁻⁵/℃以下あり、また表面粗さRaは0.001～0.03、好ましくは0.003～0.03である。

室温での縦方向(MD)の弾性率が30,000kg/cm²未満では、テープの走行時にわずかな荷重でも伸びを生じ、良好な再生状態が得られない場合がある。また、室温での横方向(MD)の弾性率が30,000kg/cm²未満では、折れ曲がりやすく、良好な再生状態が得られない場合がある。さらに縦方向(MD)の弾性率と横方向(TD)の

弾性率の比MD/TDが0.8未満では、走行中にテープ切れが起こりやすい。

また温度90℃での縦方向(MD)の弾性率が10,000kg/cm²未満では、得られる磁気テープは90℃程度の高温下ではもはや使用に耐えなくなる。また、0～90℃における線膨張係数が5×10⁻⁵/℃より大きい場合にはやはり、90℃程度の高温下での使用が不可能となる。一方、磁気テープの表面粗さRaは0.001～0.03をはずれると磁気テープとしての良好な走行状態が得られない。

このような本発明の磁気テープの基材フィルムを作成するにあたっては、各種の方法があるが、具体的には下記(1)～(3)の三つの方法を例示することができる。

- (1) 主としてシンジオタクチック構造を有するステレン系重合体に、無機微粒子を配合してなる組成物、特に、平均粒径0.01～3μmの無機微粒子を0.001～1重量%配合してなる組成物を加熱溶融、押出、冷却固化、加熱、延伸、熱処理

して延伸フィルムを形成する。これによって、この延伸フィルムのみからなる両面が平滑かつ易滑な粗面の単層フィルムが得られる。

(2)上記(1)で用いた組成物と、主としてシンジオタクチック構造を有するステレン系重合体、特に残留アルミニウム分が3000 ppm以下、残留チタン分が10 ppm以下及び残留ステレン系单量体が7000 ppm以下の高純度のステレン系重合体、あるいはこのステレン系重合体を主成分とする組成物（但し、無機微粒子を含有しない。）とを加熱熔融、共押出、冷却固化、加熱、延伸、熱処理して二種類あるいはそれ以上の延伸フィルムを積層状態で形成する。これによって、片面が超平滑で他面が易滑な粗面の多層（積層）フィルムが得られる。

(3)主としてシンジオタクチック構造を有するステレン系重合体、特に残留アルミニウム分が3000 ppm以下、残留チタン分が10 ppm以下及び残留ステレン系单量体が7000 ppm以下の高純度のステレン系重合体あるいはこのステレン系重合体

を主成分とする組成物（但し、無機微粒子を含有しない。）を、加熱熔融、押出、冷却固化、加熱、延伸、熱処理する過程でその少なくとも片面に、表面粗面化可能な樹脂或いは無機超微粒子を含有する樹脂組成物からなる層を、貼り合わせ（ラミネート）。塗布あるいは蒸着等により形成させることによって、片面が超平滑でもう一方の面が易滑な粗面の多層フィルムが得られる。この際に記述樹脂組成物からなる層は、必要に応じて延伸したものを用いてもよい。

ここで、積層に用いる樹脂は、主としてシンジオタクチック構造を有するステレン系重合体や各種ブレンド樹脂を用いることができるが、融点あるいは軟化点の高い樹脂が好ましい。また、他の樹脂中に含有させる無機微粒子の種類、量、粒径は、後述の無機微粒子を用いることができる。

また、積層する方法は特に限定はないが、共押出法の他にこれら他の樹脂、他の樹脂組成物を溶解、塗布する方法を延伸フィルム製造工程に組み込むと生産性が良い。

ここで、テープにおいては、上記粗面を有する層をバックコート層とする場合があり、主として磁性層はこの反対の超平滑面側に設けられる。

このようにして得られた延伸フィルムは厚さ3～30 μmのものが好ましく、またこのフィルムは、本発明で要求される上述した各種の性状を備えたものである。

これらの基材フィルムを用いて、磁気テープを作成するが、必要に応じて、コロナ処理等により表面接着性を改良したフィルムも用いてもよく、さらに予め、磁性層を設ける間に接着層を設けていてもよい。

ところで、上記フィルムの素材として用いられる主としてシンジオタクチック構造を有するステレン系重合体とは、立体化学構造が主としてシンジオタクチック構造、即ち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基や置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法(¹³C-NMR法)

により定量される。¹³C-NMR法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示すことができるが、本発明に言う主としてシンジオタクチック構造を有するステレン系重合体とは、通常はラセミダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、若しくはラセミペントッドで30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するポリスチレン、ポリ（アルキルスチレン）、ポリ（ハロゲン化スチレン）、ポリ（アルコキシスチレン）、ポリ（ビニル安息香酸エステル）、これらの水素化重合体およびこれらの混合物、あるいはこれらの構成単位を含む共重合体を指称する。なお、ここでポリ（アルキルスチレン）としては、ポリ（メチルスチレン）、ポリ（エチルスチレン）、ポリ（プロピルスチレン）、ポリ（ブチルスチレン）、ポリ（フェニルスチレン）、ポリ（ビニルナフタレン）、ポリ（ビニルスチレン）、ポリ（アセナフ

チレン)などがあり、ポリ(ハロゲン化スチレン)としては、ポリ(クロロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)、ポリ(フルオロスチレン)などがある。また、ポリ(アルコキシスチレン)としては、ポリ(メトキシスチレン)、ポリ(エトキシスチレン)などがある。これらのうち特に好ましいスチレン系重合体としては、ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(m-メチルスチレン)、ポリ(p-ターシャリーブチルスチレン)、ポリ(p-クロロスチレン)、ポリ(m-クロロスチレン)、ポリ(p-フルオロスチレン)、またスチレンとp-メチルスチレンとの共重合体をあげることができる(特開昭62-187708号公報)。

更に、スチレン系共重合体におけるコモノマーとしては、上述の如きスチレン系重合体のモノマーのほか、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン等のオレフィンモノマー、ブタジエン、イソブレン等のジェンモノマー、環状ジエンモノマーやメタクリル酸メチル、無水マレイン

以下及び残留スチレン系单量体が7000 ppm以下のものが好ましい。とりわけ、残留アルミニウム分が1000 ppm以下、残留チタン分が7 ppm以下及び残留スチレン系单量体が5000 ppm以下のものが最適である。

このような高純度のスチレン系重合体を製造するには、様々な手法があるが、例えば次の如くである。まず、残留アルミニウム分及び残留チタン分を上記の範囲内に抑えるためには、①高活性触媒を用いてスチレン系重合体を製造する方法(特開昭63-7466号明細書参照)あるいは②脱灰、洗净による方法、即ち、特開昭62-187708号公報等に記載の通常のIVA族の有機金属化合物とメチルアルミニオキサン等のアルキルアルミニオキサンを触媒成分として、スチレン系单量体を重合させた後、得られたシンジオタクチック構造のスチレン系重合体を、酸、アルカリを適當な溶媒に溶解させた溶液により脱灰し、適當な溶媒で洗净する方法である。

このようにして①あるいは②の方法により、残

酸、アクリロニトリル等の極性ビニルモノマー等をあげることができる。

またこのスチレン系重合体は、分子量について制限はないが、重量平均分子量が10,000以上3,000,000以下のものが好ましく、とりわけ50,000以上1,500,000以下のものが最適である。ここで重量平均分子量が10,000未満であると、延伸が充分にできない。さらに、分子量分布についてもその広狭は制約がなく、様々なものを充当することが可能であるが、重量平均分子量(M_w)／数平均分子量(M_n)が1.5以上8以下が好ましい。なお、この主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は、従来のアタクチック構造のスチレン系重合体に比べて耐熱性が格段に優れている。

また、前述の延伸フィルム(特に平滑面を有するフィルム)を構成する主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は、上述した如きものであればよいが、特に残留アルミニウム分が3000 ppm以下、残留チタン分が10 ppm

以下アルミニウム分及び残留チタン分の少ないシンジオタクチック構造のスチレン系重合体が得られるが、さらに、これを下記③あるいは④の方法で処理すれば、残留スチレン系单量体が7000 ppm以下のものとなる。

③上記スチレン系重合体を減圧乾燥する方法

ここで減圧乾燥するにあたっては、乾燥温度を該重合体のガラス転移温度以上とすると効率が高い。

④上記スチレン系重合体を押出機により脱氣する方法

上記スチレン系重合体あるいは③の方法で減圧乾燥したスチレン系重合体を、押出機により脱氣し、同時に成形用材料(ペレット)とする。ここで押出機はペント付きが好ましく、一軸、二軸いずれの押出機を用いてもよい。

このような処理を経て残留アルミニウム分、残留チタン分及び残留スチレン系单量体の少ない高純度のシンジオタクチック構造のスチレン系重合体が得られる。

一方、易滑な粗面を有する延伸フィルムの構成素材は、主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体に無機微粒子を含有させた組成物、に上記スチレン系重合体に平均粒径 $0.01\sim 3\mu\text{m}$ の無機微粒子を $0.001\sim 1$ 重量%含有させた組成物である。この組成物は、スチレン系重合体（但し、必ずしも上記の如き高純度であることを要せず、特開昭6-2-18770号公報等に記載の方法等によればよい。）に、無機微粒子を配合するあるいは重合中に折出させることによって調製される。ここで、無機微粒子とは、IA族、IIA族、IVA族、VIA族、VIIA族；VA族、IB族、IIB族、IIB族、VIB族元素の酸化物、水酸化物、硫化物、窒素化物、ハロゲン化物、炭酸塩、酢酸塩、磷酸塩、亞磷酸塩、有機カルボン酸塩、珪酸塩、チタン酸塩、硼酸塩及びそれらの含水化合物、それらを中心とする複合化合物、天然鉱物粒子を示す。

具体的には、沸化リチウム、硼砂（硼酸ナトリウム含水塩）等のIA族元素化合物、炭酸マグネ

シウム、磷酸マグネシウム、酸化マグネシウム（マグネシア）、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム、沸化マグネシウム、チタン酸マグネシウム、珪酸マグネシウム、珪酸マグネシウム含水塩（タルク）、炭酸カルシウム、磷酸カルシウム、亞磷酸カルシウム、硫酸カルシウム（石膏）、酢酸カルシウム、テレフタル酸カルシウム、水酸化カルシウム、珪酸カルシウム、沸化カルシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、炭酸バリウム、磷酸バリウム、硫酸バリウム、亞磷酸バリウム等のIA族元素化合物、二酸化チタン（チタニア）、一酸化チタン、二氧化チタン；二酸化ジルコニア（ジルコニア）、一酸化ジルコニア等のIVA族元素化合物、二酸化モリブデン、三酸化モリブデン、硫化モリブデン等のVIA族元素化合物、塩化マンガン、酢酸マンガン等のVIIA族元素化合物、塩化コバルト、酢酸コバルト等のVA族元素化合物、沃化第一銅等のIB族元素化合物、酸化亜鉛、酢酸亜鉛等のVIB族元素化合物、酸化アルミニウム（アルミナ）、水酸化アルミニ

ウム、沸化アルミニウム、アルミノシリケート（珪酸アルミナ、カオリン、カオリナイト）等のIIB族元素化合物、酸化珪素（シリカ、シリカゲル）、石墨、カーボン、グラファイト、ガラス等のVIB族元素化合物、カーナル石、カイナイト、雲母（マイカ、キンウンモ）、バイロース鉱等の天然鉱物の粒子が挙げられる。

本発明で用いる無機微粒子の平均粒径は、特に制限はないが、好ましくは $0.01\sim 3\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.01\sim 1\mu\text{m}$ で、組成物中の含量は $0.001\sim 1$ 重量%、好ましくは $0.001\sim 0.6$ 重量%である。ここで平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ より小さいと粒子同士の二次凝聚のため分散が困難となる場合があり、また平均粒径が $3\mu\text{m}$ より大きいと平滑性が低下する。また、組成物中の無機微粒子の含量が 0.001 重量%より少ないとすべり性の改良の効果が不充分となり、含量が 1 重量%より多いと薄物での延伸が困難となる場合がある。

また、前述の無機微粒子は本発明の目的を達成

する上で、効果的な成分であるが、本発明の目的を阻害しない限り、他の種類あるいは他の粒径の微粒子、無機充填材等を含むものであってもよい。

本発明で用いる無機微粒子は、最終的な成形品（フィルム）に含有されるが、含有させる方法に限定はない。例えば、スチレン系单量体の重合中の任意の過程で添加あるいは折出させる方法、溶融押出する任意の過程で添加する方法が挙げられる。

この中で特に本発明においては、重合過程の任意の段階で上記無機微粒子をスラリー状として添加する方法が、粒子の二次凝聚を防げるうえで好ましい。

またこれらの微粒子を効果的に分散させるため、分散剤、界面活性剤等を用いてよい。

本発明の基材フィルムを構成する延伸フィルムに使用される素材には、さらに成形性、力学物性、表面性等を考慮して、本発明の目的を阻害しない範囲で、酸化防止剤、電防止剤、難燃剤、無機充填材、さらに他の樹脂などを適宜配合すること

もできる。

ここで他の樹脂としては、各種のものがあるが、例えば、アタクチック構造のステレン系重合体、アイソタクチック 造のステレン系重合体、ポリフェニレンエーテル等は、前述のシンジオタクチック構造のステレン系重合体と相溶になりやすく、延伸用予備成形体を作成するときの結晶化の制御に有効で、その後の延伸性が向上し、延伸条件の制御が容易で、且つ力学物性に優れたフィルムを得ることができる。このうち、アタクチック構造および／またはアイソタクチック構造のステレン系重合体を含有させる場合、シンジオタクチック構造のステレン系重合体と同様のモノマーからなるものが好ましい。また、これら相溶性樹脂成分の含有割合は 70 ~ 1 重量%、特に好ましくは 50 ~ 2 重量% とすればよい。ここで相溶性樹脂成分の含有割合が 70 重量% を超えると、シンジオタクチック構造のステレン系重合体の長所である耐熱性等が損なわれるため好ましくない。また、非相溶性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、

ポリプロピレン、ポリブテン、ポリベンテン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ナイロン-6 やナイロン-6, 6 等のポリアミド、ポリフェニレンスルフィド等のポリチオエーテル、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、テフロン等のハロゲン化ビニル系重合体、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル系重合体、ポリビニルアルコール等、上記相溶性の樹脂以外はすべて相当し、さらに、上記相溶性の樹脂を含む架橋樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、本発明のシンジオタクチック構造のステレン系重合体と非相溶であるため、少量含有する場合、シンジオタクチック構造のステレン系重合体中に島のように分散させることができ、延伸後に程良い光沢を与えて、表面のすべり性を改良するのに有効である。これら非相溶性樹脂成分の含有割合は、光沢を目的とする場合は 50 ~ 2 重量%、表面性の

制御を目的とする場合、0.001 ~ 5 重量% が好ましい。また、製品として使用する温度が高い場合は、比較的耐熱性のある非相溶性樹脂を用いることが好ましい。

本発明の磁気テープの基材フィルムを成形するには、前述した如き方法によればよいが、この際に行う加熱溶融から熱固定までの操作を具体的に説明すれば、次の通りである。

まず、上述の如き成形素材を通常は押出成形（あるいは共押出成形）して、延伸用予備成形体（フィルム、シートまたはチューブ）とする。この成形にあっては、上記成形素材の加熱溶融したもの押出成形機にて所定形状に成形するのが一般的であるが、成形素材を加熱溶融させずに、軟化した状態で成形してもよい。ここで用いる押出成形機は、一軸押出成形機、二軸押出成形機のいずれでもよく、またベント付き、ベント無しのいずれでもよいが、一軸の直列タンデム型が好ましい。なお、押出機には適当なメッシュを使用すれば、夾杂物や異物を除去することができる。に

平滑面を有する延伸フィルムを作成する場合にはメッシュは、100 メッシュ以上が好ましく、とりわけ 400 メッシュ以上が最適である。ここでこれらのメッシュを用いる際には、メッシュそのものの耐圧、強度を考慮して、上記以下の番手を前後に入れても良い。またメッシュの形状は、平板状、円筒状等適当に選定して使用することができる。

またここで押出条件は、特に制限はなく、様々な状況に応じて適宜選定すればよいが、好ましくは温度を成形素材の融点～分解温度より 50 ℃ 高い温度の範囲で選定し、剪断応力を 5×10^6 dyne/cm² 以下とする。用いるダイは T-ダイ、円環ダイ等をあげることができる。

上記押出成形後、得られた延伸用予備成形体を冷却固化する。この際の冷媒は、気体、液体、金属ロール等各種のものを使用することができる。金属ロール等を用いる場合、エアナイフ、エアチャンバー、タッチロール、静電印荷等の方法によると厚みムラや波うち防止に効果的である。

冷却固化の温度は、通常は0℃～延伸用予備成形体のガラス転移温度より30℃高い温度の範囲、好ましくは20℃～ガラス転移温度の範囲である。また冷却速度は200～3℃/秒の範囲で適宜選択する。

次に、この冷却、固化した予備成形体を一軸あるいは二軸に延伸する。二軸延伸の場合は縦方向及び横方向に同時に延伸してもよいが、任意の順序で逐次延伸してもよい。また延伸は一段で行ってもよく、多段で行ってもよい。

ここで延伸方法としては、テンターによる方法、ロール間で延伸する方法、気体圧力を利用してバーリングによる方法、圧延による方法など様々であり、これらを適当に選定あるいは組み合わせて適用すればよい。特に縦方向(MD)にロール間で延伸後、横方向(TD)にテンターで延伸し、更に再延伸することが好ましい。

延伸温度は、一般には予備成形体のガラス転移温度と融点の間で設定すればよい。また延伸速度は、通常は $1 \times 10 \sim 1 \times 10^3$ %/分、好ましくは

$1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$ %/分である。

なお、延伸倍率は縦方向(MD)に2.5倍以上、横方向(TD)に2.0倍以上が好ましく、面積延伸倍率としては6倍以上が好ましい。

上述の如き条件で延伸してられた延伸フィルムに、さらに高温時の寸法安定性、耐熱性、フィルム面内の強度バランスが要求される場合、特に線膨張係数を小さくする上では、熱固定を行うことが効果的である。熱固定は、通常行われている方法で行うことができるが、この延伸フィルムを緊張状態、弛緩状態あるいは制限収縮状態の下で、該フィルムのガラス転移温度～融点、好ましくは融点より100℃低い温度～融点直前の温度範囲にて、0.5～120秒間保持することによって行えばよい。なお、この熱固定は、上記範囲内で条件を変えて二回以上行うことも可能である。また、この熱固定はアルゴンガス、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行っても良い。

このようにして得られる本発明の基材フィルムは、目的とする各種物性が前述した範囲のもの

となる。

本発明の磁気テープは、上記基材フィルムに少なくとも一層の磁性層を形成してなるが、アンダーコート層、バックコート層あるいはトップコート層を形成することもできる。これらの各層は、基材フィルムを中心に両面あるいは片面の全部あるいは一部に形成される。

また、磁性層の素材となる磁性体は、各種のものがあり、例えばCo、Co-O、Co-Cr、Co-V、Co-Ni、Co-P、Co-γFe₂O₃、Co-Ni-P、Co-Ni-N、Co-Ni-W、Co-Ni-Pt、CoNi(Cr)/Cr、Fe、Fe-O、Fe-Ag、γFe₂O₃、Fe-Co、BaO·γFe₂O₃、Ni、CrO₂などを列挙することができる。

この磁性体を用いて磁性層を基材フィルムに形成するには、塗布、蒸着、スペッタリング、メッキ等の各種の方法によればよく、その操作条件等は常法にしたがって、適宜選定すればよい。

なお、磁性層の厚みは特に制限はないが、一般

には0.01～10μmであり、特に塗布の場合は0.5～10μm、蒸着やスペッタリングの場合は0.01～1μm、メッキの場合は0.1～5μmである。

なお、塗布にあたって使用するバインダー用の樹脂としては、例えば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル部分ケン化共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル、ビニルブチラール、ビニルホルマール等のビニル共重合系、ニトロセルロース、セルロースアセトブチレート等の繊維素系、飽和ポリエステル、ポリウレタンポリアミド、エポキシ等の縮合系、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体等の合成ゴム系、ポリホスファゼン等の無機高分子系があげられ、イソシアネート化合物等の架橋剤を用いてもよい。

このようにして得られた本発明の磁気テープは、磁気ヘッド摩耗防止等のため表面を研磨しても良い。

(実施例)

次に本発明を実施例に基いてさらに詳しく説明する。

参考例 1

(1) 無機微粒子を含むスチレン系重合体成形用材料(重合体組成物)の作成

アルゴン置換した内容積500mlのガラス製容器に、硫酸銅5水塩($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)17.8g(71ミリモル)、トルエン200ml及びトリメチルアルミニウム24ml(250ミリモル)を入れ、40℃で8時間反応させた。その後、固体部分を除去して得られた溶液から、更に、トルエンを室温下で減圧留去して接触生成物6.7gを得た。このものの凝固点降下法によって測定した分子量は610であった。また、¹H-NMR測定による前述の高磁場成分(即ち、-0.1~-0.5ppm)は43%であった。

一方、精製スチレンモノマー100部に乾式法シリカ(デグツサ製 アニロジルTT-600(1次粒子の直径40μmのもの))を0.4部添

ンジオタクチック構造のポリスチレンであることを確認した。

この重合体を130℃で1, 2, 4-トリクロロベンゼンに溶解し、離別し、重合体中のシリカ含量を調べたところ0.5wt%であった。また、この溶液をスライドガラス上に滴下し、顕微鏡で観察し、シリカの平均粒径を調べたところ0.08μmであった。

さらに、このスチレン系重合体を150℃で2時間、減圧乾燥した。得られたパウダーを、メント付き二軸押出機の先端にキャビラリーを持つ装置で300℃にて押出し、冷却後、カットしペレットとした。このペレットを熱風により攪拌しながら結晶化させた。このペレットは、結晶化度35%でスチレンモノマーを700ppm含んでいた。

(2) 無機微粒子を含まないスチレン系重合体成形用材料の作成

乾式シリカを含まないスチレンモノマーを用いて、上記(1)と同様にしてスチレン系重合体を

加し、T. Kホモミキサー型(株機化工業製)を用いて、円筒容器の中で混合攪拌してスチレン混合物を得た。なおこの際、ステアリン酸カルシウムを0.05重量部加えた。

内容積2lの反応容器に、上述の如く調製したスチレン混合物1l、上述の如く得られた接触生成物をアルミニウム原子として5ミリモル、トリイソブチルアルミニウムを5ミリモル、メントシクロベンタジエニルチタントリメトキシド0.025ミリモルを用いて90℃で5時間重合反応を行った。反応終了後、生成物を水酸化ナトリウムのメタノール溶液で触媒成分を分解後、メタノールで提返し洗浄後、乾燥して重合体308gを得た。

この重合体の重量平均分子量を、1, 2, 4-トリクロロベンゼンを溶媒として、135℃でゲルバーミエーションクロマトグラフィーにて測定したところ389,000であり、また重量平均分子量/数平均分子量は2.64であった。また、融点及び¹³C-NMR測定により、この重合体はシ

製した。得られた重合体は、重量平均分子量が417,000 重量平均分子量/数平均分子量が2.54、Al含量が75ppm、Ti含量が2ppmであった。

このスチレン系重合体を上記(1)と同様にペレットとした。このペレットの結晶化度は30%であり、スチレンモノマー含量は800ppmであった。

参考例2(スチレン系重合体延伸フィルムの製造)

(1) 参考例1(1)の如くして得られた成形材料を用い、直列型タンデム押出機の先端にT-ダイを取りつけた装置で330℃で溶融押出した。この時の剪断应力は、 1.5×10^3 dyne/cm²であった。この溶融押出したシートを静電印荷により70℃の冷却ロールに密着させ、冷却固化させた。この時の冷却速度は平均60℃/秒で110μmの延伸用シートを得た。このシートをロール間で、それぞれのロールの周速度を変化させ縦方向に、110℃、延伸速度6000%/分で3倍に延伸した。続いて、横方向にテンダーを用いて120℃、延伸速度6000%/分で3倍に延伸した。

更に横方向にテンターで固定したまま、縦方向に、130℃、2000%/分で1.5倍に再延伸した。このフィルムを、テンターに固定し若干弛緩させ、255℃で10秒熟処理した。

得られたフィルムは厚さ8μmであった。このフィルムの縦方向(MD)及び横方向(TD)の室温での弾性率ならびに縦方向(MD)の90℃での弾性率を測定した。また、このフィルムの0~90℃線膨張係数をサーマルメカニカルアナリシスにて測定した。さらに表面粗さをJIS B-0601に準拠し、カットオフ値0.08mmにて測定した。得られたフィルムの性質を表に示す。

(2) フィルムの縦方向(MD)の延伸倍率を3.5倍、横方向(TD)の延伸倍率を2.7倍としたこと以外は、参考例2(1)と同様にした。得られたフィルムの性質を表に示す。

(3) 参考例1(1)及び参考例1(2)の結晶化させたステレン系重合体ペレットを用いて、押出機の先端にT-ダイを取りつけた装置で330℃で溶融共押出したことは、参考例2(1)

と同様にした。得られたフィルムの性質を表に示す。なお、この時、参考例1(2)のステレン系重合体ペレットを50/150/400/150/50メッシュを入れた主押出機の直列型タンデム単軸押出機で、また参考例1(1)のステレン系重合体ペレットを複押出機で溶融押出した。

(4) 参考例1(2)のステレン系重合体ペレットを用いて、押出機中に50/150/400/150/50メッシュを入れたことの他は、参考例2(1)と同様に延伸フィルムを作成した。このフィルムをコロナ処理した。次に、特開平1-95113号公報の実施例1で得られたシンジオタクチック構造のステレン-ジビニルベンゼン共重合体(ジビニルベンゼン単位9.4モル%、エチルベンゼン単位5.0モル%、重量平均分子量360,000)の0.5wt%クロロホルム溶液を作り、この溶液にステレン-ジビニルベンゼン共重合体に対して0.5wt%の乾式法シリカ(テグツサ翻製アエロジルTT-600:一次粒子の粒径40μmのもの)を添加し、ホモミキサーL型(特殊

機化工業製)を用いて円筒容器で均一に混合し、スラリー溶液とした。このスラリー溶液を上記フィルムにバーコーターにて塗布し、250℃で10秒乾燥した。得られたフィルムの性質を表に示す。

(5) フィルムの縦方向(MD)の延伸倍率を2倍、横方向(TD)の延伸倍率を2倍とし、再縦延伸しなかったことは参考例2(1)と同様にした。得られたフィルムの性質を表に示す。

(6) フィルムの縦方向(MD)の延伸倍率を4倍とし、横延伸及び再縦延伸しなかったことは参考例2(1)と同様にした。得られたフィルムの性質を表に示す。

(7) フィルムの縦方向(MD)の延伸倍率を4倍、横方向(TD)の延伸倍率を2倍とし、再縦延伸しなかったことは参考例2(1)と同様にした。得られたフィルムの性質を表に示す。

(8) 熟処理を施さなかったことは参考例2(1)と同様にした。得られたフィルムの性質を表に示す。

(9) 参考例1(1)においてシリカとして4μmのシリカ(水澤化学工業製 シルトンAMT-40)を用いてステレン系重合体を得、以下参考例2(2)と同様にした。得られたフィルムの性質を表に示す。

実施例1

参考例2(1)で得られた基材フィルムの片面に、コロナ放電処理を施し、焼いてCo 80重量%、Ni 20重量%からなるターゲットを作成し、このターゲットによってRFスパッタ法で、約3000Åの厚さのCo-Ni系の磁性薄膜を形成した。

この時、ターゲットとフィルムの間の距離は60mm、ブレート電圧1.9kV、ブレート電流160mA、アルゴン圧 1.1×10^{-3} mmHgであった。

このテープをオーディオテープと同幅に注意深くスリットし、市販のカセットテープを分解してテープのみを入れかえ、オーディオカセットを作成した。

このテープのすべり性をASTM D-1984に従い、摩擦係数により評価したところ0.55で良好であった。さらにこのテープに録音し、カーステレオにセット後、車内を90℃に保ち、2時間再生をくり返し、音程の変化をチェックしたが、ほとんど変化なく良好であった。また、このテープを6kg/cm²の荷重下、10℃/分の速度で室温から90℃に昇温した後の変位をサーマルメカニカルアナリシス(TMA)にて測定したところ、0.1%未満で良好であった。

実施例2

参考例2(1)で得られた基材フィルムの片面に、コロナ放電処理を施し、その上に磁性塗料を塗布した。なお、この磁性塗料の組成は、 $\tau-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性粉末45重量部、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体(U.C.C.社製 VAGH)17重量部、アクリロニトリル-バージエン共重合体(日本ゼオン社製 N1432J)3.5重量部、ポリイソシアネート(日本ボリウレタン製 コロネットL)1.5重量部、メチルイソブチルケトン50

ロヘキサン100重量部、イソシアネート3重量部とした。乾燥後の磁性層の厚みは3μmであった。この磁気テープを実施例1と同様に調べた。結果を表に示す。

実施例5

参考例2(4)で得られたフィルムの平滑面側に磁性層を設けたことの他は、実施例1と同様にした。結果を表に示す。

比較例1

参考例2(5)で得られたフィルムを用いて実施例1と同様にした。結果を表に示す。

比較例2

参考例2(6)で得られたフィルムを用いて実施例1と同様にした。結果を表に示す。

比較例3

参考例2(7)で得られたフィルムを用いて実施例1と同様にした。結果を表に示す。

比較例4

参考例2(8)で得られたフィルムを用いて実施例1と同様にした。結果を表に示す。

重量部、トルエン50重量部、カーボンブラック4重量部である。この磁性層の乾燥後の厚みは3μmであった。

このテープを用いて実施例1と同様にした。結果を表に示す。

実施例3

参考例2(2)で得られたフィルムの片面に、コロナ処理を施し、その面に真空蒸着法にて厚さ0.1μmのCo-Cr膜(Cr 20wt%)を形成させた。この時の基板温度は250℃であった。結果を表に示す。

実施例4

参考例2(3)のフィルムの平滑面側にコロナ処理を施し、その面に磁性塗料を塗布した。

この磁性塗料の組成は、バリウムフェライト磁性粉100重量部、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体(U.C.C.社製 VAGH)15重量部、ポリウレタン20重量部、レシチン4重量部、ステアリン酸3重量部、メチルイソブチルケトン100重量部、メチルエチルケトン100重量部、シク

比較例5

参考例2(9)で得られたフィルムを用いて実施例1と同様にした。結果を表に示す。

比較例6

ティジンのPETフィルム(テトロンフィルム6μm)を用いたこと以外は、実施例1と同様にした。結果を表に示す。

(以下余白)

表

実施例	ステレン系重合体延伸フィルム							磁気記録テープ			
	製造法	厚み μm	弹性率 (kg/cm) ²			熱膨張係数 ^a ℃ ⁻¹	表面粗さRa ^b μm	磁性体種類	磁性層厚み (μm)	滑り性 ^c	記録、再生状態 ^d
			横(RT)	横(90)	横(RT)						
実施例1	参考例2(i)	8	45,000	42,000	35,000	1.29	3×10 ⁻⁵	0.013	Co-Ni	0.3	良好
実施例2	参考例2(i)	8	45,000	42,000	35,000	1.29	3×10 ⁻⁵	0.013	r-Fe ₂ O ₃	3	良好
実施例3	参考例2(ii)	1.2	34,000	32,000	40,000	0.85	4×10 ⁻⁵	0.014	Co-Cr	0.1	良好
実施例4	参考例2(iii)	8	44,000	42,000	35,000	1.22	2×10 ⁻⁵	0.008/0.014	BaO-Pe ₂ O ₅	3	良好
実施例5	参考例2(iv)	9	42,000	40,000	34,000	1.23	2×10 ⁻⁵	0.006/0.022	Co-Ni	0.3	良好
比較例1	参考例2(v)	8	29,000	28,000	29,000	1.0	4×10 ⁻⁵	0.011	Co-Ni	0.3	良好
比較例2	参考例2(vi)	8	50,000	47,000	27,000	1.85	3×10 ⁻⁵	0.023	Co-Ni	0.3	良好
比較例3	参考例2(vii)	8	32,000	30,000	45,000	0.71	2×10 ⁻⁵	0.017	Co-Ni	0.3	良好
比較例4	参考例2(viii)	8	44,000	42,000	33,000	1.33	1×10 ⁻⁴	0.014	Co-Ni	0.3	良好
比較例5	参考例2(ix)	8	46,000	45,000	34,000	1.35	3×10 ⁻⁵	0.056	Co-Ni	0.3	良好
比較例6	PBT	6	46,000	—	43,000	0.93	2×10 ⁻⁵	0.02	Co-Ni	0.3	良好

*1 (RT) は室温、(90) は90℃を示す。 *2 0~90℃で測定。 *3 JIS B-0601に準拠。カットオフ値 0.08μm。

*4 ASTM D-1984に準拠。静摩擦係数 0.3~1.0を良好、1.0以上を不良とした。

*5 録音し、再生状況を90℃で2時間自動車内で被験した。音程の乱れがないものを良好とし、音程の乱れがあるものを不良とした。

*6 5Hz/cmの周波数下、10℃/分の速度で室温から90℃に昇温。昇温した後の変位をサーマルメカニカルアナリス (TMA) にて測定した。変位 0.1%未満を良好、変位 0.1%以上を不良とした。

〔発明の効果〕

以上のように、本発明の磁気テープは、耐熱性、耐水性にすぐれるとともに、高温下での寸法安定性にもすぐれている。特に90℃もの高温での使用にあたっても、テープの伸びがなく良好な再生状態を得ることができる。

したがって、本発明の磁気テープは、カーステレオ等の車搭載用のオーディオ機器やビデオ機器などに使用する耐熱性磁気テープとして有効な利用が期待される。

特許出願人 出光興産株式会社

代理人 弁理士 大谷 保

